

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-143801

(43)Date of publication of application : 27.06.1987

(51)Int.Cl.

C01B 3/56

B01D 53/22

(21)Application number : 60-285010 (71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL
IWATANI & CO

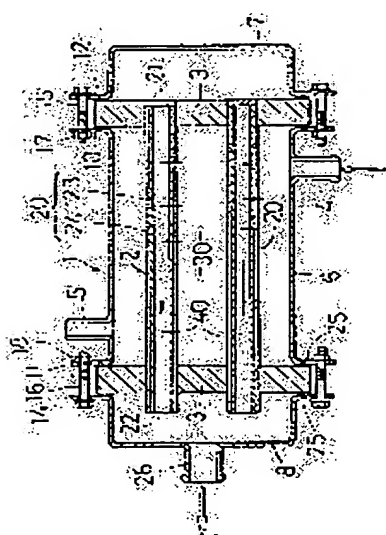
(22)Date of filing : 18.12.1985 (72)Inventor : ISHIKAWA HIROSHI
OGURO KEISUKE
SAKAI TETSUO
MIYAKE YOSHIZO
YAGI TAKAO
KOIKE KUNIIHIKO

(54) PURIFICATION OF HYDROGEN GAS WITH HYDROGEN OCCLUSION ALLOY

(57)Abstract:

PURPOSE: A polymeric substance is added to plated particles of hydrogen occlusion alloy and formed into sheets, then crude hydrogen gas is passed through the sheet whereby the hydrogen permeation selectively of the sheet is improved in great strides and the costs for sheet production and hydrogen gas purification are lowered.

CONSTITUTION: The particles of hydrogen occlusion alloy are treated with an autocatalytic type electroless plating solution containing a reducing agent so that the surfaces of the alloy is plated with at least one Cu or Ni. Then, the powder is formed into



one Cu or Ni. Then, the powder is formed into sheets and the raw hydrogen gas is passed through the sheets. The formation into sheets is effected using a polymeric substance (for example, the plated alloy powder is compression-formed on the base 23, then dipped in a viscous polymer solution to form the permeation sheet coated with the alloy layer 24). Subsequently, crude hydrogen gas, as the starting substance, is passed from the chamber 30 through sheet 20 into the chamber 40 for the purified product, while the polymeric substance stops contaminant passing through. Thus, hydrogen is selectively passed through and isolated and concentrated into the chamber 40. The polymeric substance is preferably an epoxy or fluorine resin.

Copyright (C); 1998, 2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP) ⑩ 特許出願公開
⑫ 公開特許公報(A) 昭62-143801

⑤ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和62年(1987)6月27日
C 01 B 3/56 6526-4G
B 01 D 53/22 G-8314-4D
審査請求 有 発明の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 水素吸蔵用合金による水素ガスの精製方法

⑮ 特 願 昭60-285010
⑯ 出 願 昭60(1985)12月18日

⑰ 発 明 者 石 川 博 池田市五月丘1-10-16
⑰ 発 明 者 小 黒 啓 介 池田市五月丘3-4-13
⑰ 発 明 者 境 哲 男 堺市市之町東4-1-10 大阪地裁市之町宿舍31号
⑰ 発 明 者 三 宅 義 造 豊中市新千里西町3-20-2
⑰ 発 明 者 八 木 孝 夫 大和郡山市永慶寺町5-51
⑰ 発 明 者 小 池 国 彦 箕面市桜2-10-2 岩谷産業株式会社箕面寮
⑱ 出 願 人 工 業 技 術 院 長
⑲ 復 代 理 人 弁 理 士 北 谷 寿 一
⑱ 出 願 人 岩 谷 産 業 株 式 有 限 公 司 大阪市東区本町4丁目1番地
⑲ 代 理 人 弁 理 士 北 谷 寿 一

明 細 書

1. 発明の名称
水素吸蔵用合金による水素ガスの精製方法

2. 特許請求の範囲

1. 還元剤を含有する自己触媒型の無電解めっき液で水素吸蔵用合金粉末を処理して、当該合金の表面を少なくともCu、Niのいずれか一種でめっきしたのち、これを膜状に加工し、当該膜に原料水素ガスを透過する水素ガスの精製方法において、めっき処理を施した上記合金粉末を高分子化合物を介して膜状に成型し、原料水素ガスを原料室から膜を通して精製室に流し、高分子化合物で水素以外の不純ガスが膜を透過するのを阻止し、上記合金で水素を選択的に透過して、精製室で水素の分離、濃縮を行なうことを特徴とする水素吸蔵用合金による水素ガスの精製方法

2. 原料室に対して精製室を負圧にして水素の分離、濃縮を行なうことを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の水素吸蔵用合金によ

る水素ガスの精製方法

3. 高分子化合物がエポキシ樹脂或いはフッ素系樹脂であることを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項に記載の水素吸蔵用合金による水素ガスの精製方法

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、水素ガスの精製方法に関し、精製操作が簡便で、高温ガスの大量精製処理に適するうえ、水素の高純度精製にも応じられるものを提供する。

<従来技術及びその問題点>

現在行なわれている水素ガスの精製方法としては、次のものが挙げられるが、その各々については種々の問題点がある。即ち、

(1) 透過膜による水素精製に関して

(イ) ポリイミド、ポリスルホン等の非多孔質高分子膜を用いる方法が実用化されており、被毒性や価格の観点から大容量原料ガスの水素精製に適しているが、透過膜全体が高分子物質であるため、

製鉄所の高炉ガスのような200～300℃に達する高温ガスの場合には、原料ガスを冷却してから流す必要があり、冷却装置が大きくなるうえ、熱交換のためのランニングコストもかかり、また、精製純度も余り高くない。

(ロ) Pd合金の透過膜を用いる方法では、透過膜及び装置の価格が高くなり過ぎるうえ、膜厚が薄いために強度的な問題もあるが、なによりも原料ガスに含まれるイオウ酸化物、窒素酸化物、一酸化炭素等の不純ガスに対する被毒性の点で問題が大きい。

(2) 水素吸蔵用合金の粉体による水素精製に関して

金属水素化物を材質とする水素吸蔵用合金の粉体を利用した水素精製方法若しくはその装置については、近年、かなりの文献が公開されているが、そのほとんどは水素吸蔵用合金を充填した精製容器を設置し、不純ガスを含む原料水素ガスを容器に通して、冷却操作により水素ガスを上記合金に吸蔵せしめ、容器の気相内に残留する不純ガス分

法では、

(イ) 水素吸蔵用合金成分の蒸気圧が異なるため、実際には、均一な薄膜の作成が困難である。

(ロ) 膜厚が厚すぎると水素ガスの吸蔵、放出により透過膜に亀裂が生ずる。

(ハ) 蒸着操作を行なうため広い面積の膜状物が得られにくい。また、薄膜製造コストが高くなる。

〈先行技術及びその問題点〉

そこで、これらの問題点を解消するものとして、例えば、特開昭60-190570号公報に示すように、還元剤を用いる自己触媒型の湿式無電解めっき方法により、水素吸蔵用合金の粉末の表面にCu及び/又はNi金属を被覆し、この無電解めっきした水素吸蔵用合金粉末を筒状、シート状等に成型して、これを水素の精製に利用する方法が考えられる。

この方法では、水素吸蔵用合金粉末をCu又はNiで完全に被覆するため、

(イ) 合金本体の不純ガスによる汚染がなく、機能の低下を起こさない、

をバージしたのち、合金を加熱操作して水素ガスを放出し、精製水素ガスを得るものであり、実際には斯かる操作を複数の容器間で切換運転して行なう。

しかしながら、この方法は、

(イ) 水素吸蔵用合金の粉体が水素ガスの吸蔵・放出に伴い体積の膨張、収縮を起こすため、吸蔵、放出の繰り返しにより次第に破砕されて微粉化してしまい、耐久性に問題があるとともに、精製ガス中に合金微粉末が混入してしまう虞れが大きい。

(ロ) 複数の容器を切換運転するために、装置全体が複雑化し、精製操作も煩雑になるうえ、装置の価格が高くなる。

(ハ) 加熱、冷却を交互に行なう必要があるため、ランニングコストが大きくなる。

(3) 合金蒸着膜による水素精製に関して

石英、アルミナ等の基板上に水素吸蔵用合金の薄膜をフラッシュ蒸着法により形成し、これを水素透過膜として用いることが、例えば、特開昭58-27976号公報に開示されているが、この方

(ロ) 水素の吸蔵、放出を繰り返しても微粉化をきわめて起こしにくい、

(ハ) 各合金粒子がめっきされた合金を介して密着しているため、熱伝導率が大幅に向上する、

(ニ) 無電解めっき液への合金の浸漬や成型操作を必要とするだけなので、成型品を安価に製造できる、

等の利点がある。

しかしながら、上記方法では、無電解めっきした合金粉末を1～10トン/cm²、実際には繰り返し使用に伴う成型品の崩壊を防ぐため3トン/cm²以上の荷重下で圧縮成型するだけなので、合金粉末同士の間には空隙が生ずることを避け得ず、この成型品を水素透過膜に使用した場合には、当該空隙から水素ガス以外の不純ガスも同時に透過してしまい、水素精製機能は余り高くないというのが実情である。

〈問題点を解決するための手段〉

本発明者等は、めっき処理済みの合金粉末に所定の高分子化合物を添加して成型すれば、粉末同

士の結合を強力にするとともに、粉末間の空隙が当該高分子化合物で充填され、成型膜の水素選択透過能が飛躍的に向上することに着目し、本発明を完成した。

即ち、本発明は、還元剤を含有する自己触媒型の無電解めっき液で水素吸蔵用合金粉末を処理して、当該合金の表面を少なくともCu、Niのいずれか一種でめっきしたのち、これを膜状に加工し、当該膜に原料水素ガスを透過する水素の精製方法において、めっき処理を施した上記合金粉末を高分子化合物を介して膜状に成型し、原料水素ガスを原料室から膜を通して精製室に流し、高分子化合物で水素以外の不純ガスが膜を透過するのを阻止し、上記合金で水素を選択的に透過して、精製室で水素の分離、濃縮を行なうことを特徴とするものである。

上記水素吸蔵用合金は、加圧或いは低温条件で水素を吸蔵し、減圧或いは加温条件で水素を放出するものであれば良く、Ti系(TiMn、TiCo_{0.5}Fe_{0.5}等)、Mn系 (Mnはミッシュネタル、

(2)硫酸銅、塩化銅等の銅塩

(3)EDTA、酒石酸等の錯化剤

(4)アンモニア、水酸化ナトリウム等のアルカリ

(5)黄血塩、チオ尿素等の安定剤から成り、

また、Niめっき液の場合には上記銅塩に代えて硫酸ニッケル、塩化ニッケル等のニッケル塩を、還元剤として次亜リン酸ナトリウム、ジノナルアミンボラン等を、また、安定剤として硝酸鉛、ジエチルチオ尿素等を各々使用する。

めっき方法としては、Cuめっき、Niめっきともに同様の方法で行なうことができ、攪拌状態にある無電解めっき液中に前処理を施した水素吸蔵用合金粉末を浸漬すればよい。

めっき形態としては、Cu 或いはNiを単独でめっきする形態、Cuめっきした後にその上からNiめっきをする形態及びその逆の形態等を採用する。

めっき処理における合金とめっき金属の重量比は1:1~1:0.5が好ましく、従つてめっき層の膜厚は0.2~5μmが好ましい。

MnNi₃、MnNi_{0.5}Cr_{0.5}等)、La系(LaNi₃、LaNi_{0.5}Al_{0.5}、LaCo_{0.5}等)若しくはMg系(Mg₂Ni、MgCu等)のほか、任意の金属の組合せを採用できる。

還元剤を用いる自己触媒型の湿式無電解めっき法は、上述の特開昭60-190570号公報に記載するように、水素吸蔵用合金粉末を脱脂、活性化等の前処理を施したのち、無電解めっき液に浸漬して行なう。

即ち、予め水素の吸蔵、放出を繰り返して平均粒子径50μm以下に粉碎した水素吸蔵用合金粉末を脱脂剤でその表面を清浄にし、場合によってはその後、(イ)硫酸水溶液への浸漬、(ロ)無電解めっき用触媒金属の付着、(ハ)Pd又は銀化合物の溶解液若しくは分散液への浸漬等によつて活性化処理を行なう。

無電解めっき液は、具体的にはCuめっき液或いはNiめっき液であり、Cuめっき液は、

(1)ホルムアルデヒド、ナトリウムボロハイドライド等の還元剤

一方、無電解めっきした水素吸蔵用合金粉末に加える高分子化合物は、全てのガスを透過しない材質或いは水素分子を選択的に透過させる材質(例えば、前述のポリイミド等)であつて、別言すれば水素ガス以外の不純ガスの透過を阻止できるものでなければならず、具体的には、含炭素エポキシ樹脂やフッ素系樹脂(ポリテトラフルオロエチレン樹脂等)が好ましい。

膜の成型法としては、

(1)無電解めっきした合金粉末をまずプレス成型、ロール成型、押し出し成型等によりシート状或いは筒状に加工し(尚、合金の種類により微粉化し易いものについては、成型後に水素の吸蔵、放出を5~6回以内で繰り返すことにより、製膜後のひび割れを防止できる)、これを高分子粘液中に浸漬して高分子化合物を合金粉末間に含浸させる方法

(2)めっきした合金粉末と高分子化合物の粉体を混合してホットプレス成型等の加工を行なう方法

(3)焼結金属等の補強基板の上にめっきした合金

をプレス成型等によつて膜状に載せ、これを上記(1)のように高分子粘液中に浸漬する方法等を探ることができる。

〈作 用〉

高分子化合物で無電解めっきした合金粉末間を充填するので、原料水素ガスを膜に通すと、原料ガス中の不純ガスは高分子化合物層で阻止される。

従つて、原料室に入つた原料ガスのうち、水素ガスは水素吸蔵用合金の粉末層を通つて精製室に透過し、当該精製室に水素を分離、濃縮して水素ガスの精製を達成できる。

尚、合金表面は無電解めっきされて、いわばカプセル化しているが、めっき層の厚さは既述の如く0.2~5 μ mなので、めっき被膜の細孔が埋められることはなく、従つて、水素の吸蔵、放出機能を損なうことはない。

〈発明の効果〉

膜を形成する合金粉末は無電解めっきを施しているため、不純ガスによる被毒性の虞れがないうえ、割れを生ずることもなく、Pd透過膜或いは

来の非多孔質膜に比べて、高炉ガス等の高温ガスを大量に処理するのに適しており、製鉄所や窯業関係等での水素精製にも広く適用できる。

そのうえ、高分子化合物をエポキシ樹脂に限定すれば、水素の透過量、透過係数を大幅に向上でき、高純度の水素精製を達成することができる。

〈実 施 例〉

以下、本発明の実施装置を第1図により説明するとともに、本発明に係る成型膜を用いた精製実験例を、無電解めっきした合金粉末を圧縮成型しただけの膜体(即ち、先行技術に相当するもの)及び非多孔質高分子膜(従来技術(1)の(イ)に相当するもの)を用いた場合との比較において述べ、併せて膜温度及び供給圧を各々変化した場合の精製実験結果をも示す。

〈水素精製装置〉

第1図に示す水素精製装置は、外筒体1、内筒体2及び支持体3から成り、当該外筒体1を、原料水素ガスの流入管4と排気管5を有する円筒体6、閉じ蓋7及び導出蓋8により構成する。

蒸着透過膜の有する問題点を解消して、水素精製を長期に亘つて行なうことができる。

無電解めっきした合金粉末を高分子化合物を介して薄膜状に成型するので、透過膜の製造が安価に行なえ、製造自体もプレス、ロール或いは押出し成型等を施せば良いだけなので、高価なPd透過膜や蒸着透過膜に比して、精製コストが低廉になる。

また、蒸着透過膜のように膜の均一化を図る点での困難性もなく、本発明の成型膜の製造は容易であつて、精製に伴う設備投資も安価になる。

従来技術で述べた如く、水素吸蔵用合金の粉体を用いた切換精製方法では、装置の複雑化と操作の煩雑化を招いていたが、本発明方法では、成型膜が水素透過膜としての現実的な要求をみごとに達成できるので、精製装置は簡略に、また、精製操作も簡便にできる。

しかも、めっき合金を結合剤を介して成型膜にしているので、当該透過膜は耐熱性にすぐれ、全体がポリスルホン等の高分子物質で形成された従

即ち、エポキシ樹脂製の支持体3を円筒体6の一端の蓋10と閉じ蓋7の蓋12との間、及び円筒体の他端の蓋11と導出蓋8の蓋14との間に各々挟んで着脱自在にボルト15・16及びナット17・18で締結する。

左・右の両支持体3の間には内筒体2、即ち、パイプ状の透過膜20を複数本横断状に架橋し、閉じ蓋7側の開口端21を封鎖し、他の開口端22を導出蓋8内に連通状に突出する。

透過膜20は、焼結合金製の円筒基板23の上に無電解めっきした水素吸蔵用合金粉末を圧縮成型したのち、高分子粘液中に浸漬して、当該めっき合金間の空隙にエポキシ樹脂を含浸させたものであつて、基板23は合金層24のいわば補強部材である。

尚、符号25は水素精製装置外に原料ガス並びに水素ガスが漏洩するのを防止するOリングであり、符号26は導出蓋8に空けた水素導出管である。

斯くしてなる水素精製装置では、支持体3同士

で囲繞された外筒体1の部分、即ち、円筒体6の内部が原料室30になり、透過膜20の内部が精製室40になる。

従つて、流入管4から原料室30に流入した原料水系ガス、例えば高炉ガスは、透過膜20を透過することによつて、純粋の水系ガスのみを精製室40に濃縮、分離して、導出管26から精製水系ガスを取り出し、排気管5からCO、H₂S、SO₂、NO₂等の不純ガスを排出することができ。

(実験例1)

本発明の膜と、先行技術に示す無電解めっきした合金粉末を圧縮成型しただけの膜体(以下、比較体という)とについて、下記の実験装置を用いて、水系以外の不純ガス、具体的にはN₂ガスを流した場合の透過量及び透過係数を測定、算出して、水系精製機能の実用性の有無を実験した。

実験装置は、第2図で略示するように、膜ホルダー50の中央にSUS多孔板51で支持したシート状の透過膜20をセットして、ホルダー50

$$= 0.036$$

成型圧力 6 トン/cm²

成型後の処理 冷間含浸用のエポキシ樹脂を真空引きしながら含浸させて、成型品の表面をアセトンで洗浄する

成型後膜厚 0.5 mm

成型後膜直径 2.5 mm

(2) 透過膜Bについて

結合剤としての高分子化合物をエポキシ樹脂からポリテトラフルオロエチレン樹脂に代えたもので、めっきした金属をプレスしたのち、300℃の温度、4 t/cm²の圧力で30分ホットプレスして成型処理したものである。

尚、比較体は、透過膜Aの仕様のうち、合金をめっき処理した後のエポキシ樹脂による成型処理を省略したものをを用いた。

実験は、所定の透過膜20(即ち、透過膜A・B及び比較体)を膜ホルダー50に順次セットし、膜温度を16.2℃、精製室40に対する原料室

内を原料室30と精製室40に区画し、原料室30に原料ガス供給ライン52及び排ガスライン53を連結する。

そして、精製室40にガスクロ用キャリアーガス(例:Arガス)ライン54及びガスクロライン55を連結し、ガスクロライン55にガスクロマトグラフ56及びフローメーター57を接続して、透過膜20を介して精製室40に透過するガスの濃度及び流量を測定、算出する。

尚、符号58は透過膜20の温度を調整するリボンヒーター、符号60はホルダーを密封するOリングである。

そこで、本発明の透過膜A、B(以下、実験例2及び3においても同じ)の膜仕様を次に述べる。

(1) 透過膜Aについて

使用合金	M=Ni _{1.5} Cr _{0.5}
合金粒度	50 μm以下
めっき金属	Cu
めっき量	合金:C _u =1:1
エポキシ樹脂量	エポキシ樹脂/めっき合金

30の圧力を1 kg/cm²-Gに各々確保しながらN₂ガスを流して、透過膜20を介して精製室40に透過するガスの濃度をガスクロマトグラフ56で、また、その流量をフローメーター57で各々測定して、N₂透過量及びN₂透過係数を測定、算出した。

第3図はその結果を示す図表であつて、選択的な水系透過膜であるはずの比較体はN₂透過量、N₂透過係数ともに大きく、実質的な水系の分離、濃縮効果は余り期待できない。

これに対して、透過膜AではN₂ガスはND、即ち、検出不能であり、エポキシ樹脂を結合剤として膜を成型した場合には、明らかに水系ガス以外の不純ガス(この実験ではN₂ガス)は膜の透過を阻止され、当該透過膜Aは水系精製用透過膜として現実的に秀れた機能を持つことが得る。

また、透過膜BにおいてはN₂ガスの透過は認められるが、比較体に比べてN₂透過量は略3000分の1、N₂透過係数は略16000分の1の値を夫々示す。

しかも、膜温度及び膜ホルダー内の圧力条件を上記実験と同様に設定し、 N_2 ガスに代えて H_2 ガスを流した場合、 H_2 の透過係数は 3.773×10^{-6} (単位省略)を示し、 N_2 との間の透過係数比、即ち、 H_2 透過係数/ N_2 透過係数をとると、 $3.773 \times 10^{-6} / 1.630 \times 10^{-7} = 23.1$ となることから、当該透過膜Bは水素精製用の透過膜として使用することが実質的に可能であり、純度よりも原料ガスの大量処理を優先したい場合等に好適である。

(実験例2)

従来技術(1)の(イ)に既述した非多孔質高分子膜の代表例としてポリイミド膜、ポリスルホン膜を選び、これらの膜と本発明の透過膜Aとについて、実験例1に示した実験装置に $H_2:N_2=1:1$ の原料ガスを流し、膜温度を 107°C 、精製室に対する原料室の供給圧を $10\text{ kg/cm}^2\text{-G}$ 及び $30\text{ kg/cm}^2\text{-G}$ に各々設定して、 H_2 透過量、 H_2 透過係数、 N_2 透過量及び N_2 透過係数を夫々測定、算出し、水素精製機能の高さを比較実験した。

算出し、膜の温度変化が両透過数量に与える影響を実験した。

第5図はその結果を示す図表であつて、膜温度が上昇すると、 H_2 透過量及び H_2 透過係数ともに大きくなり、水素精製能力が増大することが判る。

特に、膜温度が倍近くに变化($52.0 \rightarrow 98.7^\circ\text{C}$)すると、 H_2 透過量($0.3515 \times 10^{-2} \rightarrow 3.6 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{分}$)及び H_2 透過係数($0.7357 \times 10^{-9} \rightarrow 7.537 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{cmHg} \cdot \text{sec}$)は10倍以上の数値を示す。

従つて、透過膜Aを使用する水素精製においては、膜温度を 100°C 以上に設定して処理する方が、精製効率を向上できることになる。

(実験例4)

$\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ の合金を透過膜Aと同様の条件で膜体に圧縮成型し、この成型膜に水素の吸蔵、放出を各2回繰り返したのち、やはり透過膜Aと同じ成型後の処理を施して、膜厚 0.4 mm 、膜直径 18 mm の透過膜Cを得た。

そして、この透過膜Cを実験例1に示した実験

尚、透過膜Aの膜仕様については、膜温度を変化させている以外は実験例1の場合と同様である。

第4図はその結果を示す図表であつて、非多孔質高分子膜ではともに H_2 透過係数は高いが、これに比較して N_2 透過係数も同様に高く、両者の透過係数比、即ち、 H_2 透過係数/ N_2 透過係数はポリイミドで55.6、ポリスルホンで30.8の値を示す。

これに対して、本発明の透過膜Aでは N_2 透過量は $10\text{ kg/cm}^2\text{-G}$ 及び $30\text{ kg/cm}^2\text{-G}$ の2つの場合ともに検出不能であり、従つて H_2 と N_2 の透過係数比は実験的には ∞ となり、当該透過膜Aは上記非多孔質高分子膜に比べて格段の水素選択透過能を有し、高純度の水素精製を達成できる。

(実験例3)

本発明の透過膜Aについて、実験例1に示した実験装置に、5-ナインの原料水素ガスを供給圧 $10\text{ kg/cm}^2\text{-G}$ の条件下で流し、膜温度を 52.0°C 、 77.1°C 及び 98.7°C の3段階に変化せしめて、 H_2 透過量及び H_2 透過係数を夫々測定、

装置に取り付け、膜温度を 100°C 、原料室側の供給圧を $30\text{ kg/cm}^2\text{-G}$ に各々設定し、まず N_2 ガスを原料室に流して精製室に N_2 ガスが透過しないことをガスクロマトグラフで確認したのち、5-ナインの原料水素ガスを供給圧 $5\text{ kg/cm}^2\text{-G}$ 及び $10\text{ kg/cm}^2\text{-G}$ の2段階に各々変化せしめて原料室に供給し、 H_2 透過量及び H_2 透過係数を夫々測定、算出して、原料室への供給圧の変化が両透過数量に与える影響を実験した。

第6図はその結果を示す図表であつて、原料室への供給圧が $5\text{ kg/cm}^2\text{-G}$ から $10\text{ kg/cm}^2\text{-G}$ に増すと、 H_2 透過量は $6.239 \times 10^{-2} \rightarrow 1.43 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{分}$ 、 H_2 透過係数は $3.631 \times 10^{-9} \rightarrow 4.55 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{cmHg} \cdot \text{sec}$ に増加することが判る。

4. 図面の簡単な説明

第1図は水素精製装置の縦断面正面図、第2図は水素精製の試験装置の概略説明図、第3図は本発明と先行技術の透過膜を各々使用したときの精製実験結果を示す図表、第4図は本発明と従来の非

多孔質高分子化合物の透過膜を各々使用したときの精製実験結果を示す図表、第5図は膜温度を、また、第6図は原料室への供給圧を各々変化させた場合の本発明の透過膜に関する精製実験結果を示す図表である。

20…透過膜、 30…原料室、 40…精製室。

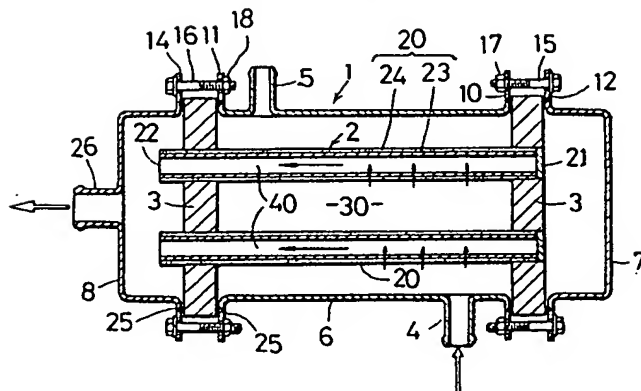
特許出願人 工業技術院長 等々力 達
指定代理人 工業技術院大阪工業技術試験所長

遠 水 諒 三

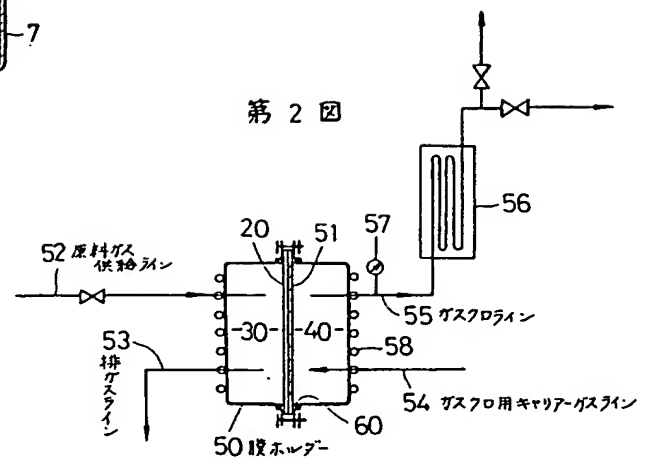
復代理人 北 谷 寿
特許出願人 岩谷産業株式会社
代 理 人 北 谷 寿



第 1 図



第 2 図



第5図

		H ₂ 透過量 cm ³ /分	H ₂ 透過係数 cm ³ ·cm/cm ² ·cmHg·Sec
膜 温 度	52.0°C	3.515×10^{-3}	7.357×10^{-10}
	77.1°C	1.7×10^{-2}	3.558×10^{-9}
	98.7°C	3.6×10^{-2}	7.537×10^{-9}

第3図

		N ₂ 透過量 cm ³ /分	N ₂ 透過係数 cm ³ ·cm/cm ² ·cmHg·Sec	H ₂ 透過量 cm ³ /分	H ₂ 透過係数 cm ³ ·cm/cm ² ·cmHg·Sec
本 発 明	透過膜A (エポキシ樹脂)	ND	≈ 0		
	透過膜B (ポリプロピレン エチレン樹脂)	7.18×10^{-3}	1.630×10^{-9}	0.164	3.773×10^{-6}
	先行 技術	比較体	57.0×10^{-3}		

第4図

		H ₂ 透過量 cm ³ /分		H ₂ 透過係数 cm ³ ·cm/cm ² ·cmHg·Sec		N ₂ 透過量 cm ³ /分		N ₂ 透過係数 cm ³ ·cm/cm ² ·cmHg·Sec		透過係数比 (H ₂ 透過係数 / N ₂ 透過係数)
		10kg/cm ² -G	30kg/cm ² -G	10kg/cm ² -G	30kg/cm ² -G	10kg/cm ² -G	30kg/cm ² -G	10kg/cm ² -G	30kg/cm ² -G	
本 発 明	透過膜A (エポキシ樹脂)	4.03×10^{-3}	4.31×10^{-3}	1.687×10^{-9}	6.414×10^{-10}	ND	ND	≈ 0	≈ 0	≈ ∞
非 多 孔 質 高 分 子 膜	ポリアミド膜			7.5×10^{-10}				1.35×10^{-11}		55.6
	ポリアスルホン膜			3.7×10^{-9}				1.20×10^{-10}		30.8

第6図

		H ₂ 透過量 cm ³ /分	H ₂ 透過係数 cm ³ ·cm/cm ² ·cmHg·Sec
原 料 室 の 供 給 圧	5 kg/cm ² -G	6.239×10^{-3}	3.631×10^{-9}
	10 kg/cm ² -G	1.43×10^{-2}	4.55×10^{-9}